

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-226805

(43) 公開日 平成10年(1998)8月25日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

B 2 2 F 9/22

F I

B 2 2 F 9/22

Z

【添付書類】

5 193

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-29926

(22) 出願日 平成9年(1997)2月14日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 田宮 幸広

愛知県新居浜市王子町3-644

(72) 発明者 杉浦 卓

愛知県新居浜市星越町14-15

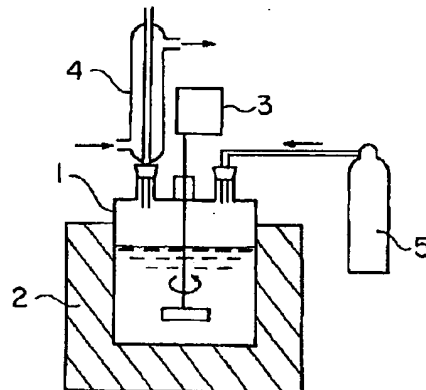
(74) 代理人 弁理士 山本 正緒

(54) 【発明の名称】 金属粉の製造方法及びその製造装置

(57) 【要約】

【課題】 ポリオール還元法により金属酸化物から金属粉を製造する際に、反応の突沸状態をなくし、反応時間を短縮して生産性を高め、金属粉を安価に安定して製造する方法を提供する。

【解決手段】 金属酸化物とポリオールを蒸気還流下に加熱し、金属酸化物を還元して金属粉を製造する方法において、還元反応により生成する水蒸気を反応槽1から排出するため、ガス供給装置5から反応槽1内へのガス供給及び/又は反応槽1内からのガス吸引を同時に行う。高沸点のポリオールと低沸点のポリオールを混合して使用するか、又は温度100～200℃の冷却媒体を用いて蒸気還流してもよい。



(2)

特開平10-226805

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物をポリオール中に懸濁させ、蒸気還流下に85℃以上に加熱することにより、金属酸化物を還元して金属粉を製造する方法において、反応槽内へのガス供給及び／又は反応槽内からのガス吸引を同時に行うことを特徴とする金属粉の製造方法。

【請求項2】 反応槽内に供給するガスが空気又は窒素であることを特徴とする、請求項1に記載の金属粉の製造方法。

【請求項3】 加熱装置と攪拌装置を備えた反応槽を有し、反応槽内で金属酸化物をポリオールと加熱して還元することにより金属粉を製造する装置であって、反応槽へのガス供給装置及び／又は反応槽からのガス吸引装置を備えると共に、反応槽からのガス排出経路に蒸気還流装置を備えることを特徴とする金属粉の製造装置。

【請求項4】 金属酸化物をポリオール中に懸濁させ、85℃以上に加熱することにより、金属酸化物を還元して金属粉を製造する方法において、前記ポリオールとして加熱温度から該加熱温度に30℃を加えた温度までの温度範囲と沸点を有するポリオールと、該加熱温度に30℃を加えた温度を越える温度範囲に沸点を有するポリオールとを混合して用いることを特徴とする金属粉の製造方法。

【請求項5】 混合するポリオールのうち、加熱温度から該加熱温度に30℃を加えた温度までの温度範囲に沸点を有するポリオールの割合が10～80重量%であることを特徴とする、請求項4に記載の金属粉の製造方法。

【請求項6】 金属酸化物をポリオール中に懸濁させ、蒸気還流下に85℃以上に加熱することにより、金属酸化物を還元して金属粉を製造する方法において、蒸気還流のための冷却媒体の温度を100～200℃とすることを特徴とする金属粉の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属酸化物をポリオールにより還元して金属粉を得る方法、及びそのための製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】金属粉は、焼結合金、導電性ペースト、導電性接着剤などの種々の用途に使用されている。従来、これらの金属粉としては、数十μm以上の比較的粒径の大きいものが利用されていたが、最近では粒径が数μmあるいはそれ以下の微細な金属粉が要求されている。

【0003】このような粒径の小さい金属粉を得る方法としては、金属塩の水溶液を還元剤により還元する湿式還元法、金属塩などを還元性ガスで還元するガス還元法、金属塩などの蒸気を還元性ガスで還元する気相反応法、金属の酸化物、水酸化物、又は塩からなる固体化合物をポリオール中で加熱し、還元して金属微粉末を得る

ポリオール還元法などが知られている。

【0004】これらの方法のなかで、特公平4-24402号公報に記載のポリオール還元法は、単分散に近い金属微粒子を安価に製造でき、耐酸化性にも優れた方法として注目される。しかし、この方法によれば、ポリオールを85℃以上の温度に加熱し、沸騰状態に近い温度で反応させる場合が多いので、突沸による高温のポリオールの飛散や多量のポリオール蒸気の発生が起り、環境を汚染したり、安全性に欠けるなどの問題があった。

【0005】また、蒸発したポリオールを排気するため、局所排気装置を設置することが通常行われているが、特にこの場合には蒸発したポリオールの外気への放出による容量の減少が大きくなり、還元反応の安定性に欠けるうえ、製造装置の規模を大きくして大生産することが難しいという問題があった。

【0006】そこで、突沸を防止すると共に、蒸発によるポリオールの減少を抑えるため、反応温度をポリオールの沸点よりも低くするか、又は沸点の高いポリオールを使用する方法が実施されている。この方法によれば、突沸はなくなり、安全性の点は改善されるが、還元のための反応時間が大幅に長くなり、生産性が低下するという欠点があった。

【0007】他の方法として、蒸気還流装置を取り付けて蒸発したポリオールを反応槽に還流する方法も行われている。しかし、この方法においては、ポリオールの蒸発減少を防止できるものの、反応により発生する水蒸気も同時に還流される結果、反応槽内に水蒸気が常に対流して、金属酸化物の還元反応は反応平衡上遅くなり、やはり生産性が低下するという欠点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来の事情に鑑み、上記のポリオール還元法により金属酸化物から金属粉を製造する方法において、反応の突沸状態を改善して安全性を確保すると共に、還元反応の時間を短縮して生産性を向上させ、安価な金属粉、特に銅粉を製造する方法及び装置を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明が提供する第1の金属粉の製造方法は、金属酸化物をポリオール中に懸濁させ、蒸気還流下に85℃以上に加熱することにより、金属酸化物を還元して金属粉を製造する方法において、反応槽内へのガス供給及び／又は反応槽内からのガス吸引を同時に行うことを特徴とする。

【0010】本発明における第2の金属粉の製造方法は、金属酸化物をポリオール中に懸濁させ、85℃以上に加熱することにより、金属酸化物を還元して金属粉を製造する方法において、前記ポリオールとして加熱温度から該加熱温度に30℃を加えた温度までの温度範囲に

(3)

特開平10-226805

沸点を有するポリオールと、該加熱温度に30℃を加えた温度を超える温度範囲に沸点を有するポリオールとを混合して用いることを特徴とする。

【0011】また、本発明における第3の金属粉の製造方法、金属酸化物をポリオール中に懸濁させ、蒸気還流下に85℃以上に加熱することにより、金属酸化物を還元して金属粉を製造する方法において、蒸気還流のための冷却媒体の温度を100～200℃とすることを特徴とする。

【0012】更に、本発明が提供する金属粉の製造装置は、加熱装置と攪拌装置を備えた反応槽を有し、反応槽内で金属酸化物をポリオールと加熱することにより金属粉を製造する装置であって、上記第1の方法を実施するために、反応槽へのガス供給装置及び/又は反応槽からのガス吸引装置を備え、反応槽からのガス排出経路に蒸気還流装置を備えることを特徴とするものである。

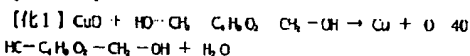
【0013】尚、本発明において、原料の金属酸化物とは金属の酸化物の外にその含水物を含む意味であり、例えば金、銀、パラジウム、銅、ニッケル、コバルトなどの酸化物及びその含水物が使用できる。

【0014】また、ポリオールは特に限定されず、金属酸化物の種類や目的とする金属粉の粒径などにより適宜選択すれば良いが、一般的にはジエチレングリコール、グリセリン、ブタンジオール、プロピレングリコールなどを使用できる。例えば酸化銅を原料とする場合には、安全性や価格の観点から、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコールが好適であり、ポリエチレングリコールとしては常温で液体であり、取り扱いが容易な平均分子量300程度までのものが好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】ポリオール還元法においては、金属酸化物がポリオールにより還元されると同時に水が生成する。例えば、ポリオールとしてトリエチレングリコールを、及び金属酸化物として酸化銅を使用した場合の反応を下記化学式1に示す。

【0016】



【0017】上記の還元反応により発生した水は水蒸気となって蒸発拡散するが、化学式1の化学平衡から分かるように、この水蒸気を反応槽外に排出することにより還元反応は進行する。しかし、通常の場合は反応槽外に水蒸気が自然に排出されることは容易ではなく、またポリオールの蒸発を防ぐために蒸気還流を行う場合には水蒸気の一部が還流されて反応槽に戻るため、上記還元反応の進行が抑制され、反応時間が長くなることが分かった。

【0018】そこで、本発明の第1の方法では、還元反応により発生した水蒸気を効果的に反応槽外に排出するために、反応槽内へのガス供給又は反応槽内からのガス吸引若しくはその両方を行いながら、還元反応を実施する。反応槽内の水蒸気は、供給されたガスに随伴して又はガスの吸引によって積極的に反応槽から排出されるので、上記還元反応の進行が促進されるのである。

【0019】ガスの供給方法は、空気や窒素などのガスポンプ又は空気供給ポンプなど、所望する流量のガスを供給できるものであれば良い。更に、ガスの種類は特に限定するものではないが、経済的な点で空気又は窒素を利用するのが好ましい。また、ガス流量は、反応温度、反応容量、金属酸化物量などにより異なり、例えば10リットルの反応容量で反応温度が240℃の場合は、10～70リットル/分程度が好ましい。

【0020】また、ガスの吸引方法は、アスピレーターや吸引ポンプなど、所望する流量でガスを吸引できる方法であれば良い。ガス吸引を行う場合、反応槽に専用の空気供給口を設けることが好ましい。尚、ガス供給とガス吸引とを併用すると更に効果的である。吸引するガスの流量も、反応温度、反応容量、金属酸化物量などにより異なるが、ガス供給の場合と同様に調整することができる。

【0021】このような本発明の第1の方法を実施するための金属粉の製造装置は、加熱装置と攪拌装置を備えた反応槽の外に、上記のガスポンプ等の反応槽へのガス供給装置か又は上記吸引ポンプ等の反応槽からのガス吸引装置若しくはその両方の装置を備える。また、ポリオールの蒸気を還流するための蒸気還流装置は、反応槽からのガス排出経路に、即ちガス吸引装置と反応槽の間、ガス吸引装置の排出側、又は反応槽の蒸気排出側に設けることができる。更に必要に応じて、ガス吸引装置と反応槽の間、あるいは蒸気還流装置と反応槽の間に中継槽を設けることもできる。

【0022】本発明の第2の方法においては、加熱温度(85℃以上)から該加熱温度に30℃を加えた温度までの温度範囲に沸点を有するポリオール(低沸点ポリオール)と、該加熱温度に30℃を加えた温度を超える温度範囲に沸点を有するポリオール(高沸点ポリオール)とを少なくとも1種ずつ混合して反応を行う。この方法によれば、低沸点ポリオールが加熱温度で蒸気し、反応により発生した水蒸気を反応槽外に排出するので、反応槽内の水蒸気濃度を低下させ、還元反応を促進することができる。

【0023】また、高沸点ポリオールは、反応槽内の突沸を抑制し、安全性を確保する作用がある。低沸点ポリオールと高沸点ポリオールの割合は、低沸点ポリオールを10～80重量%とする。これは、低沸点ポリオールが10重量%より少ないと水蒸気の反応槽外への排出が不十分となり、また80重量%よりも多い場合には低沸

(4)

特開平10-226805

点ポリオールは蒸発が激しくなるため、突沸状態に近くなり、安全性が低下するためである。

【0024】本発明の第3の方法においては、蒸気還流に用いる冷却媒体の温度を100～200℃に保持する。この方法によれば、反応により発生した水蒸気のみを反応槽外に排出し、蒸発したポリオールは反応槽内に還流することができるので、ポリオールの減少を防ぎつつ、還元反応を促進させることが可能である。

【0025】冷却媒体の温度が100℃より低い温度では、発生した水蒸気が還流されるため還元反応が逆に抑制され、また200℃より高い温度の冷却媒体では、ポリオールが還流されずに反応槽外に排出されやすくなり、ポリオールの減少が起こるため好ましくない。使用する冷却媒体としては、100～200℃で液体状であれば良く、例えばオイルバスなどで使用されるオイルや、エチレングリコールなどのポリオールを利用することができる。また、冷却媒体の温度設定は、ポリオールの種類、加熱温度、蒸気還流装置の規模などにより異なるため、予め予備テストなどにより設定温度を選択することが望ましい。

【0026】尚、前記した本発明の第1の方法、第2の方法、及び第3の方法は、それぞれ2つ又は3つ全てを組み合わせることもでき、それによって還元反応を更に一層促進させ、より短時間で所望の金属粉を効率良く得ることができる。

【0027】

【実施例】

#### 実施例1

反応槽として容量5リットルのセバラブルフラスコを用意し、図1に示すように、この反応槽1にマントルヒーターからなる加熱装置2、攪拌装置3、及びリービッヒ型の冷却管からなる蒸気還流装置4を取り付けた。この反応装置の反応槽1内に入れたトリエチレングリコール8.6kgに酸化銅2kgを懸濁し、空気ポンプからなるガス供給装置5から20リットル/分の流量で空気を反応槽1内に供給しながら、25℃の水での還流下に220℃に加熱した。

【0028】その結果、反応液の突沸はなく、酸化銅の還元反応は2時間で終了した。得られた銅粉は、遠心分離して洗浄乾燥した後、SEM観察を行ったところ、平均粒径が1μmの単分散性の良い銅粉であることが分かった。

【0029】比較のために、反応槽1への空気の供給を行わなかった以外は実施例1と同様の操作を行い、銅粉を製造した。その結果、還元反応は15時間で終了し、上記実施例1に比較して7.5倍の反応時間が必要であった。

#### 【0030】実施例2

上記実施例1と同じ反応装置を使用し、ポリオールとしてジエチレングリコール8.6kgを用い且つ210℃

に加熱した以外は、上記実施例1と同様にして銅粉の製造を行った。その結果、反応液の突沸はなく、反応時間は3時間で終了し、得られた銅粉は粒径2μmの単分散性の良い銅粉であった。

【0031】比較のために、反応槽1への空気の供給を行わなかった以外は実施例2と同様の操作を行い、銅粉を製造した。その結果、還元反応は18時間で終了し、実施例1に比較して6倍の反応時間が必要であった。

#### 【0032】実施例3

図2に示すように、セバラブルフラスコの反応槽1に、マントルヒーターからなる加熱装置2と攪拌装置3を取り付け、反応槽1の排気側には中継槽7を介してリービッヒ型の冷却管からなる蒸気還流装置4を取り付けた。更に、蒸気還流装置4の排気側に吸引ポンプからなるガス吸引装置6を設置した。

【0033】この反応装置を用いて、反応槽1内の雰囲気ガスをガス吸引装置6により40リットル/分の流量で吸引した以外は、実施例1と同様の操作（ただし、ガス供給なし）を行い、銅粉を製造した。その結果、反応液の突沸はなく、酸化銅の還元反応は2時間で終了した。得られた銅粉は、遠心分離して洗浄乾燥した後、SEM観察を行ったところ、平均粒径1μmの単分散性の良い銅粉であった。

#### 【0034】実施例4

ポリオールとして、沸点285℃のトリエチレングリコール3.3kg（50重量%）と、沸点245℃のジエチレングリコール3.3kg（50重量%）を混合した。この混合ポリオール中に酸化銅2kgを懸濁し、攪拌しながら230℃に加熱して銅粉の製造を行った。

【0035】その結果、反応液の突沸はなく、酸化銅の還元反応は1時間で終了した。得られた銅粉は、遠心分離して洗浄乾燥した後、SEM観察を行ったところ、平均粒径0.7μmの単分散性の良い銅粉であった。

【0036】比較のために、ポリオールとして、沸点245℃のジエチレングリコール6.6kgのみを使用した以外は、実施例4と同様の方法で銅粉を製造した。その結果、還元反応は0.7時間で終了したものの、反応槽内の突沸が激しく、ポリオールの一部が飛散して非常に危険な状態であった。

#### 【0037】実施例5

ポリオールとして、沸点285℃のトリエチレングリコール1.4kg（20重量%）、沸点245℃のジエチレングリコール5.8kg（80重量%）を混合して用いた以外は、実施例4と同様にして銅粉の製造を行った。その結果、反応液の突沸はなく、還元反応は2時間で終了した。得られた銅粉は、遠心分離して洗浄乾燥した後、SEM観察を行ったところ、平均粒径1μmの単分散性の良い銅粉であった。

【0038】比較のために、ポリオールとして、沸点285℃のトリエチレングリコール6.6kgのみを使用

(5)

特開平10-226805

7

した以外は、実施例5と同様の方法で銅粉を製造した。その結果、反応槽内の突沸は生じなかったが、還元反応は15時間で終了し、上記実施例5に比べて7.5倍の反応時間が必要であった。

## 【0039】実施例6

5リットルのセバブルプラスコからなる反応槽に、蒸気冷却装置としてリービッヒ型の冷却管（冷却長さ：210mm）を取り付け、冷却媒体として105℃のエチレングリコールを循環させた。

【0040】この反応槽内に入れたトリエチレングリコール6.8kgに酸化銅2kgを懸濁し、還流下に220℃に加熱して酸化銅の還元を行ったところ、還元反応は5時間で終了した。得られた銅粉は、過心分離して洗浄乾燥した後、SEM観察を行ったところ、平均粒径1μmの単分散性の良い銅粉であった。

【0041】比較のために、冷却媒体として25℃の水を使用した以外は、実施例6と同様の操作を行い、銅粉を製造した。その結果、還元反応は15時間で終了し、実施例6に比べて3倍の時間が必要であった。

## 【0042】実施例7

冷却媒体として150℃に加熱したバーレルサーム（松村石油（株）製のオイル）を使用した以外は、実施例6と同様にして銅粉の製造を行った。その結果、還元反応は5時間で終了し、得られた銅粉は平均粒径1μmの単分散性の良い銅粉であった。

【0043】比較のために、冷却媒体として210℃の\*

8

\*バーレルサームを利用した以外は、実施例6と同様にして銅粉を製造した。その結果、還元反応は5時間で終了したが、トリエチレングリコールが反応槽外に飛散して反応槽周辺に付着し、反応槽内のトリエチレングリコールの量が減少しており、環境上の問題や反応の安定性が悪くなる結果となった。

## 【0044】

【発明の効果】本発明によれば、反応液の突沸を抑制できるため反応装置の規模を大きくすることができ、また還元反応が促進されるため反応時間が短縮され、金属粉の生産性を向上させることができる。そのため、微細な粒径で分散性の良好な金属粉を安価に製造することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

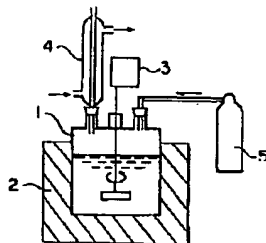
【図1】実施例1で用いた本発明の金属粉の製造装置を示す概略図である。

【図2】実施例3で用いた本発明の金属粉の製造装置を示す概略図である。

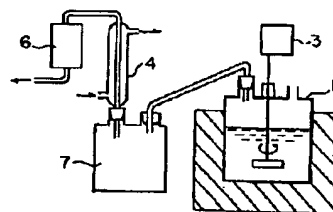
## 【符号の説明】

- 20 1 反応槽  
2 加熱装置  
3 攪拌装置  
4 蒸気還流装置  
5 ガス供給装置  
6 ガス吸引装置  
7 中継槽

【図1】



【図2】



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-226805

(43)Date of publication of application : 25.08.1998

(51)Int.Cl.

B22F 9/22

(21)Application number : 09-029926

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 14.02.1997

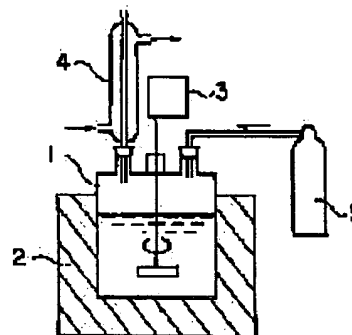
(72)Inventor : TAMIYA YUKIHIRO  
SUGIURA TAKU

## (54) PRODUCTION OF METAL POWDER AND ITS PRODUCING DEVICE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To eliminate bumping in the reaction in producing metal powder from metal oxide by the polyol reduction process, to enhance productivity by shortening the reaction time and to provide a method for stably producing the metal powder at a low cost.

SOLUTION: Metal oxide and a polyol are heated to  $\geq 85^{\circ}\text{C}$  under the reflux of the vapor to reduce the metal oxide, and the metal powder is produced. In this method, a gas is supplied to a reaction tank 1 from a gas feeder 5 and/or the gas is sucked from the reaction tank 1 at the same time to discharge the steam generated by the reduction reaction. A high-b.p. polyol and a low-b.p. polyol are mixed and used, or the vapor is refluxed by using a cooling medium at  $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the metal powder characterized by performing gas suction out of the gas supply into a reaction vessel, and/or a reaction vessel to coincidence in the approach of returning a metallic oxide and manufacturing a metal powder by making a metallic oxide suspending in polyol and heating it at 85 degrees C or more under steamy reflux.

[Claim 2] The manufacture approach of a metal powder according to claim 1 characterized by the gas supplied in a reaction vessel being air or nitrogen.

[Claim 3] The manufacturing installation of the metal powder characterized by equipping a gas discharge path with steamy reflux equipment from a reaction vessel while being equipment which manufactures a metal powder by having the reaction vessel equipped with heating apparatus and churning equipment, heating a metallic oxide with polyol and returning within a reaction vessel and having a gas transfer unit to a reaction vessel, and/or a gas aspirator from a reaction vessel.

[Claim 4] The manufacture approach of the metal powder characterized by to mix and use the polyol which has the boiling point, and the polyol which has the boiling point in the temperature requirement exceeding the temperature which added 30 degrees C to whenever [ this stoving temperature ] for the temperature requirement to the temperature which added 30 degrees C to whenever [ this stoving temperature ] from whenever [ stoving temperature ] as said polyol in the approach of returning a metallic oxide and manufacturing a metal powder by making a metallic oxide suspending in polyol and heating it at 85 degrees C or more.

[Claim 5] The manufacture approach of a metal powder according to claim 4 characterized by the rate of the polyol which has the boiling point in the temperature requirement to the temperature which added 30 degrees C to whenever [ this stoving temperature ] from whenever [ stoving temperature ] among the polyols to mix being 10 - 80 % of the weight.

[Claim 6] The manufacture approach of the metal powder characterized by making temperature of the cooling medium for steamy reflux into 100-200 degrees C in the approach of returning a metallic oxide and manufacturing a metal powder by making a metallic oxide suspending in polyol and heating it at 85 degrees C or more under steamy reflux.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the method of returning a metallic oxide by polyol and obtaining a metal powder, and the manufacturing installation for it.

[0002]

[Description of the Prior Art] The metal powder is used for various applications, such as a sintered alloy, a conductive paste, and electroconductive glue. Conventionally, as these metal powders, although the thing dozens of micrometers or more which has a comparatively large particle size was used, several micrometers or the detailed metal powder not more than it is demanded for particle size recently.

[0003] The polyol reduction which heats in polyol the vapor phase reaction and the metaled oxide which return steams which return the wet reduction method which returns the water solution of a metal salt with a reducing agent, a metal salt, etc. by reducibility gas as an approach of obtaining a metal powder with such a small particle size, such as a gas reduction method and a metal salt, by reducibility gas, a hydroxide, or the solid-state compound which consists of a salt, returns and obtains metal impalpable powder is known.

[0004] Polyol reduction given in JP,4-24402,B in these approaches can manufacture the metal particle near mono dispersion cheaply, and attracts attention as an approach excellent also in oxidation resistance. However, since according to this approach polyol is heated in temperature of 85 degrees C or more and it was made to react at the temperature near an ebullition condition in many cases, scattering of hot polyol and generating of a lot of polyol steams by bumping took place, the environment was polluted and there were problems, like safety is missing.

[0005] Moreover, although installing a local exhaust ventilation was usually performed in order to exhaust the polyol which evaporated, in reduction of the capacity by emission in the open air of the polyol which evaporated especially in this case becoming large and lacking in the stability of a reduction reaction, there was a problem that it was difficult to enlarge the scale of a manufacturing installation and to carry out the product from Daisei.

[0006] Then, while preventing bumping, in order to suppress reduction of the polyol by evaporation, the approach of making reaction temperature lower than the boiling point of polyol, or using the high polyol of the boiling point is enforced. According to this approach, bumping was lost, the point of safety has improved, but the reaction time for reduction became long sharply, and there was a fault that productivity fell.

[0007] The approach of flowing back the polyol which attached steamy reflux equipment and evaporated as other approaches to a reaction vessel is also performed. However, there was a fault that a steam always convects in a reaction vessel as a result of the steam generated by the reaction although evaporation reduction of polyol can be prevented in this approach also flowing back to coincidence, the reduction reaction of a metallic oxide became slow on a reaction balance, and productivity fell too.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention shortens the time amount of a reduction reaction, raises productivity, and aims at offering the approach and equipment which manufacture a cheap metal powder, especially copper powder while it improves the bumping condition of a reaction in the approach of manufacturing a metal powder from a metallic oxide by the above-mentioned polyol reduction and secures safety in view of such a conventional situation.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the manufacture approach of the 1st metal powder which this invention offers is characterized by performing gas suction out of the gas supply into a reaction vessel, and/or a reaction vessel to coincidence in the approach of returning a metallic oxide and manufacturing a metal powder, by



making a metallic oxide suspend in polyol and heating it at 85 degrees C or more under steamy reflux.

[0010] The manufacture approach of the 2nd metal powder in this invention by making a metallic oxide suspend in polyol and heating it at 85 degrees C or more. The polyol which has the boiling point in the approach of returning a metallic oxide and manufacturing a metal powder, in the temperature requirement to the temperature which added 30 degrees C to whenever [ this stoving temperature ] from whenever [ stoving temperature ] as said polyol, It is characterized by mixing and using the polyol which has the boiling point for the temperature requirement exceeding the temperature which added 30 degrees C to whenever [ this stoving temperature ].

[0011] Moreover, the manufacture approach of the 3rd metal powder in this invention. In the approach of returning a metallic oxide and manufacturing a metal powder, it is characterized by making temperature of the cooling medium for steamy reflux into 100-200 degrees C by making a metallic oxide suspend in polyol and heating it at 85 degrees C or more under steamy reflux.

[0012] Furthermore, the manufacturing installation of the metal powder which this invention offers is equipment which manufactures a metal powder by having the reaction vessel equipped with heating apparatus and churning equipment, and heating a metallic oxide with polyol within a reaction vessel, and it is characterized by equipping a gas discharge path with steamy reflux equipment from a reaction vessel while it is equipped with the gas transfer unit to a reaction vessel, and/or the gas aspirator from a reaction vessel, in order to enforce the 1st approach of the above.

[0013] In addition, in this invention, the metallic oxide of a raw material is semantics which contains the hydrated compound out of metaled oxide, for example, oxide, such as gold, silver, palladium, copper, nickel, and cobalt, and the hydrated compound of those can be used.

[0014] Moreover, especially polyol is not limited, but although what is necessary is just to choose suitably with the particle size of the metal powder made into the class and the purpose of a metallic oxide etc., generally a diethylene glycol, a glycerol, butanediol, propylene glycol, etc. can be used. For example, when using oxidization copper as a raw material, from a viewpoint of safety or a price, ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, and a polyethylene glycol are suitable, as a polyethylene glycol, it is a liquid in ordinary temperature, and the thing to about 300 average molecular weight with easy handling is desirable.

[0015]

[Embodiment of the Invention] In polyol reduction, water generates at the same time a metallic oxide is returned by polyol. For example, triethylene glycol and the reaction at the time of using copper oxide as a metallic oxide are shown in the following chemical formula 1 as polyol.

[0016]

[Formula 1]  $\text{CuO} + \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \rightarrow \text{Cu} + \text{OHC}-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  [0017] The water generated by the above-mentioned reduction reaction serves as a steam, and although evaporation diffusion is carried out, a reduction reaction advances by discharging this steam out of a reaction vessel so that the chemical equilibrium of a chemical formula 1 may show. However, in the usual case, it was not easy that a steam is automatically discharged out of a reaction vessel, and in order to prevent evaporation of polyol, in performing steamy reflux, in order for some steams to flow back and to return to a reaction vessel, it turned out that advance of the above-mentioned reduction reaction is controlled and reaction time becomes long.

[0018] in order [ then, ] to discharge effectively the steam generated by the reduction reaction out of a reaction vessel by the 1st approach of this invention — the gas supply into a reaction vessel — or a reduction reaction is carried out, gas suction or its both out out of a reaction vessel. [ both ] Since it accompanies to the supplied gas or the steam in a reaction vessel is positively discharged by suction of gas from a reaction vessel, advance of the above-mentioned reduction reaction is promoted.

[0019] What is necessary is just to be able to supply the gas of the flow rate which asks [ pumps /, such as air and nitrogen, / a chemical cylinder or air supply pumps ] for the supply approach of gas. Furthermore, although especially the class of gas is not limited, it is desirable to use air or nitrogen at a price-point. Moreover, a quantity of gas flow changes with reaction temperature, reaction capacity, metal oxidation amount of resources, etc., for example, when

reaction temperature is 240 degrees C by the reaction capacity of 10l., a minute is desirable [ a quantity of gas flow ] in about 10-70l. /.

[0020] Moreover, the suction approach of gas should just be the approach of attracting gas by the flow rate for which it asks, such as an aspirator and a suction pump. When performing gas suction, it is desirable to prepare air supply opening of dedication in a reaction vessel. In addition, it is still more effective if gas supply and gas suction are used together. Although the flow rate of the drawing-in gas also changes with reaction temperature, reaction capacity, metal oxidation amount of resources, etc., it can adjust like the case of gas supply.

[0021] the outside of the reaction vessel which the manufacturing installation of the metal powder for enforcing the 1st approach of such this invention equipped with heating apparatus and churning equipment — the gas transfer unit to reaction vessels, such as the above-mentioned chemical cylinder, — or it has a gas aspirator from reaction vessels, such as the above-mentioned suction pump, or equipment of the both. Moreover, the steamy reflux equipment for flowing back the steam of polyol can be formed in the gas discharge path from a reaction vessel, i.e., the discharge side of a gas aspirator, and a between reaction vessels and a gas aspirator or the steamy discharge side of a reaction vessel. Furthermore, a junction tub can also be prepared if needed between a gas aspirator and a reaction vessel or between steamy reflux equipment and a reaction vessel.

[0022] In the 2nd approach of this invention, it reacts by mixing at a time the polyol (low-boiling point polyol) which has the boiling point in the temperature requirement to the temperature which added 30 degrees C to whenever [ this stoving temperature ] from whenever [ stoving temperature ] (85 degrees C or more), and at least one sort of polyols (high-boiling point polyol) which have the boiling point in the temperature requirement exceeding the temperature which added 30 degrees C to whenever [ this stoving temperature ]. Since low-boiling point polyol discharges the steam which carried out the steam by whenever [ stoving temperature ], and was generated by the reaction out of a reaction vessel according to this approach, the steam concentration in a reaction vessel can be reduced and a reduction reaction can be promoted.

[0023] Moreover, high-boiling point polyol controls bumping in a reaction vessel, and has the operation which secures safety. The rate of low-boiling point polyol and high-boiling point polyol makes low-boiling point polyol 10 - 80 % of the weight. Since it becomes inadequate discharging to the outside of the reaction vessel of a steam, and evaporation of low-boiling point polyol will become intense in [ than 80 % of the weight ] more if there is less low-boiling point polyol than 10 % of the weight, this is to become close to a bumping condition and for safety to fall.

[0024] In the 3rd approach of this invention, the temperature of the cooling medium used for steamy reflux is held at 100-200 degrees C. According to this approach, only the steam generated by the reaction is discharged out of a reaction vessel, and it is possible to promote a reduction reaction, preventing reduction in polyol, since the polyol which evaporated can flow back in a reaction vessel.

[0025] Since it becomes that it is easy to be discharged out of a reaction vessel, without controlling a reduction reaction conversely since the generated steam flows back at temperature with the temperature of a cooling medium lower than 100 degrees C, and polyol flowing back in the cooling medium of temperature higher than 200 degrees C and reduction in polyol takes place, it is not desirable. As a cooling medium to be used, if liquid at 100-200 degrees C, it is good, for example, the oil used with an oil bath etc. and polyols, such as ethylene glycol, can be used. Moreover, since a temperature setup of a cooling medium changes with scales of steamy reflux equipment etc. whenever [ class / of polyol / , and stoving temperature ], it is desirable to choose laying temperature by a preliminary test etc. beforehand.

[0026] In addition, the 1st approach of above mentioned this invention, the 2nd approach, and the 3rd approach can also be enforced combining two or all three, respectively, by it, can promote a reduction reaction further further and can obtain a desired metal powder efficiently more in a short time.

[0027]

[Example]

The separable flask with a capacity of 5l. was prepared as example 1 reaction vessel, and as

shown in drawing 1, the heating apparatus 2 which becomes this reaction vessel 1 from a mantle heater, churning equipment 3, and the steamy reflux equipment 4 which consists of a cooling pipe of a RIBIHHI mold were attached. 2kg of oxidization copper was suspended in triethylene glycol 6.6kg put in in the reaction vessel 1 of this reactor, and it heated at 220 degrees C under reflux with 25-degree C water, supplying air in a reaction vessel 1 by 20l. the flow rate for /from the gas transfer unit 5 which consists of an air bomb.

[0028] Consequently, there is no bumping of reaction mixture and the reduction reaction of copper oxide was ended in 2 hours. After carrying out washing desiccation, when it carried out centrifugal separation of the obtained copper powder, and SEM observation was performed, it turned out that it is good copper powder of the mono dispersion nature whose mean particle diameter is 1 micrometer.

[0029] For the comparison, except having not supplied air to a reaction vessel 1, the same actuation as an example 1 was performed, and copper powder was manufactured. Consequently, it ended in 15 hours and 7.5 times as many reaction time as this was required for the reduction reaction as compared with the above-mentioned example 1.

[0030] The same reactor as the example 2 above-mentioned example 1 was used, and copper powder was manufactured like the above-mentioned example 1 except having heated at 210 degrees C, using diethylene-glycol 6.6kg as polyol. Consequently, there was no bumping of reaction mixture, reaction time was ended in 3 hours, and the obtained copper powder was good copper powder of mono dispersion nature with a particle size of 2 micrometers.

[0031] For the comparison, except having not supplied air to a reaction vessel 1, the same actuation as an example 2 was performed, and copper powder was manufactured. Consequently, it ended in 18 hours and 6 times as many reaction time as this was required for the reduction reaction as compared with the example 1.

[0032] As shown in example 3 drawing 2, the heating apparatus 2 and the churning equipment 3 which become the reaction vessel 1 of a separable flask from a mantle heater were attached, and the steamy reflux equipment 4 which consists of a cooling pipe of a RIBIHHI mold through the junction tub 7 was attached in the exhaust side of a reaction vessel 1. Furthermore, the gas aspirator 6 which becomes the exhaust side of steamy reflux equipment 4 from a suction pump was installed.

[0033] Using this reactor, except having attracted the ambient atmosphere in a reaction vessel 1 by the 40l. flow rate for /with the gas aspirator 6, the same actuation (however, with no gas supply) as an example 1 was performed, and copper powder was manufactured. Consequently, there is no bumping of reaction mixture and the reduction reaction of copper oxide was ended in 2 hours. After carrying out washing desiccation, when it carried out centrifugal separation of the obtained copper powder, and it performed SEM observation, it was good copper powder of mono dispersion nature with an average grain size of 1 micrometer.

[0034] As example 4 polyol, triethylene glycol of 285 degrees C of boiling points 3.3kg (50 % of the weight) and diethylene-glycol of 245 degrees C of boiling points 3.3kg (50 % of the weight) were mixed. Suspending and agitating 2kg of copper oxide in this mixed polyol, it heated at 230 degrees C and copper powder was manufactured.

[0035] Consequently, there is no bumping of reaction mixture and the reduction reaction of copper oxide was ended in 1 hour. Centrifugal separation of the obtained copper powder was carried out, and after carrying out washing desiccation, it was good copper powder of mono dispersion nature with a mean particle diameter of 0.7 micrometers at the \*\* time which performed SEM observation.

[0036] For the comparison, copper powder was manufactured by the same approach as an example 4 as polyol except having used only diethylene-glycol of 245 degrees C of boiling points 6.6kg. Consequently, although it ended in 0.7 hours, bumping in a reaction vessel was intense, a part of polyol dispersed and the reduction reaction was in the very dangerous condition.

[0037] Copper powder was manufactured like the example 4 except having mixed and used triethylene glycol of 285 degrees C of boiling points 1.4kg (20 % of the weight), and diethylene-glycol of 245 degrees C of boiling points 5.6kg (80 % of the weight) as example 5 polyol.

Consequently, there is no bumping of reaction mixture and the reduction reaction was ended in 2

hours. After carrying out washing desiccation, when it carried out centrifugal separation of the obtained copper powder, and it performed SEM observation, it was good copper powder of mono dispersion nature with a mean particle diameter of 1 micrometer.

[0038] For the comparison, copper powder was manufactured by the same approach as an example 5 as polyol except having used only triethylene glycol of 285 degrees C of boiling points 6.6kg. Consequently, although bumping in a reaction vessel was not produced, it ended in 15 hours and 7.5 times as many reaction time as this was required for the reduction reaction compared with the above-mentioned example 5.

[0039] The cooling pipe (cooling die length: 210mm) of a RIBIHHI mold was attached in the reaction vessel which consists of a separable flask of 65l. of examples as steam-cooling equipment, and it was made to circulate through 105-degree C ethylene glycol as a cooling medium.

[0040] 2kg of copper oxide was suspended in triethylene glycol 6.6kg put in in this reaction vessel, and when it heated at 220 degrees C and copper oxide was returned to the bottom of reflux, the reduction reaction was ended in 5 hours. After carrying out washing desiccation, when it carried out centrifugal separation of the obtained copper powder, and it performed SEM observation, it was good copper powder of mono dispersion nature with a mean particle diameter of 1 micrometer.

[0041] For the comparison, except having used 25-degree C water as a cooling medium, the same actuation as an example 6 was performed, and copper powder was manufactured. Consequently, it ended in 15 hours and 3 times as many time amount as this was required for the reduction reaction compared with the example 6.

[0042] Copper powder was manufactured like the example 6 except having used the barrel therm (oil made from Pine Muraishi Oil) heated at 150 degrees C as example 7 cooling medium. Consequently, the reduction reaction was ended in 5 hours and the obtained copper powder was good copper powder of mono dispersion nature with a mean particle diameter of 1 micrometer.

[0043] For the comparison, copper powder was manufactured like the example 6 except having used 210-degree C barrel therm as a cooling medium. Consequently, triethylene glycol dispersed out of the reaction vessel, it adhered around the reaction vessel, the amount of the triethylene glycol in a reaction vessel was decreasing, and the reduction reaction brought a result to which the problem on an environment and the stability of a reaction worsen, although it ended in 5 hours.

[0044]

[Effect of the Invention] According to this invention, since the scale of a reactor can be enlarged since bumping of reaction mixture can be controlled, and a reduction reaction is promoted, reaction time is shortened, and the productivity of a metal powder can be raised. Therefore, it becomes possible to manufacture a metal powder with good dispersibility cheaply with a detailed particle size.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

**[Drawing 1]** It is the schematic diagram showing the manufacturing installation of the metal powder of this invention used in the example 1.

**[Drawing 2]** It is the schematic diagram showing the manufacturing installation of the metal powder of this invention used in the example 3.

**[Description of Notations]**

- 1 Reaction Vessel
  - 2 Heating Apparatus
  - 3 Churning Equipment
  - 4 Steamy Reflux Equipment
  - 5 Gas Transfer Unit
  - 6 Gas Aspirator
  - 7 Junction Tub
- 

**[Translation done.]**

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

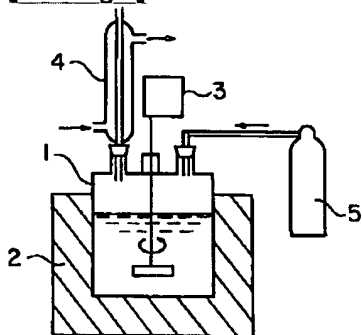
3.In the drawings, any words are not translated.

---

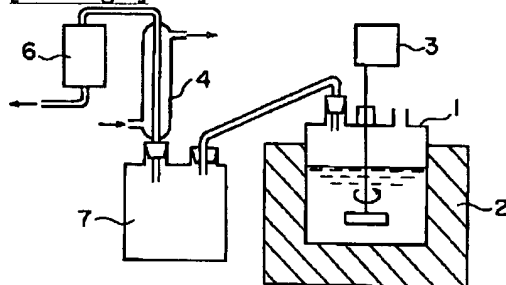
**DRAWINGS**

---

**[Drawing 1]**



**[Drawing 2]**



---

[Translation done.]